

특 2002-0068737

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.  
C07F 5/02(11) 공개번호 특 2002-0068737  
(43) 공개일자 2002년 08월 28일

(21) 출원번호	10-2001-0008989
(22) 출원일자	2001년 02월 22일
(71) 출원인	한국전자통신연구원 대전 유성구 가정동 161번지 이효영
(72) 발명자	대전광역시유성구송강동송강그린아파트310-206 이정익 경기도수원시권선구세류3동495-1 정태형 대전광역시유성구신성동한울아파트109-1504 도이미 대전광역시유성구전민동엑스포아파트403-404 추혜용 대전광역시유성구전민동나래아파트107-801 김성현 대전광역시유성구송강동그린아파트308-404 (74) 대리인 특허법인 신성

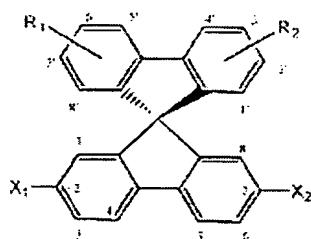
설사점구 : 있음

## (54) 일킬기를 갖는 스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조방법

## 요약

본 발명은 신규의 스피로비플루오렌계 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 스피로비플루오렌계 화합물 및 그 제조방법을 제공한다.

## 화학식 1



(상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다른 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>의 선형 또는 가지형 알킬기, 알콕시기 또는 티오알킬기이며, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>는 할로겐 원소이다.) 본 발명에 따른 상기 화합물은 유기 염료 레이저 물질, 청색 유기전계발광 소자물질, 비선형 광학물질, 그리고 분자크기를 갖는 전자재료 물질로 이용될 수 있다.

## 표

## 도 1

## 목록

스피로비플루오렌, 스피로, 플루오렌, 유기전계발광소자, 유기염료 레이저물질, 비선형 광학물질

## 영문서

## 도면의 관찰과 설명

도 1은 화합물 V-1 의 양성자의 핵자기공명(NMR; Nuclear Magnetic Resonance) 스펙트럼.

도 2는 화합물 V-1 의 탄소의 핵자기공명 스펙트럼.

도 3은 화합물 V-2 의 양성자의 핵자기공명 스펙트럼.

도 4는 화합물 V-2 의 탄소의 핵자기공명 스펙트럼.

## 설명의 상세한 설명

## 설명의 목적

## 설명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 스피로비플루오렌 화합물, 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 스피로비플루오렌 화합물에 있어서 한쪽의 플루오렌 링에는 일반적인 용매에 대한 용해성을 증가시키기 위하여 알킬기를 원하는 위치에 선택적으로 치환하고, 다른 한쪽의 플루오렌 링에는 기능기의 도입이나 2차원적 구조의 고분자를 제조하기 위한 할로겐기가 도입된 화합물과 그 제조방법을 제공한다.

지금까지 유기염료 레이저물질, 청색 유기전계 발광소자물질, 비선형 광학물질, 그리고 분자크기를 갖는 전자재료물질 등에 사용되는 다양한 종류의 스피로플루오렌계 화합물들이 합성되어 왔다.

종래에 알려져 있는 스피로비플루오렌 화합물과 관련된 구체적인 예를 살펴보면, 크로이더 등(Kreuder, Willi; Yu, Nu; Salbeck, Josef)은 특허 WO 9940665호에서 콘쥬게이션계를 갖는 스피로플루오렌이 레이저 염료 물질로 사용될 수 있다고 개시하고 있다.

스프라이처 등(Spreitzer, Hubert; Salbeck, Josef; Weisssoertel, Frank)은 독일 특허 DE 19804310에서 레이저 염료로 사용될 수 있는 대표적인 물질로 2,2'-7,7'-위치에 4개의 브롬기가 치환된 스피로비플루오렌 단량체 2,2',7,7'-테트라브로모-9,9'-스피로비[9H-플루오렌]과 그 유도체 2,2',7,7'-테트라카스(9,9'-스피로비[9H-비플루오렌]-2-일)-9,9'-스피로비[9H-비플루오렌]의 제조 방법을 개시하고 있다.

루포 등(Lupo, Donald; Salbeck, Josef; Schenk, Hermann; Stehlin, Thomas; Stern, Roland; Wolf, Arno; Kreuder, Willi)의 미국 특허 US 5840217에서는 2,7-이나 2,2'- 위치에 2개의 같은 브롬기가 치환되어 있는 2,7-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌과 2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌의 합성 방법과 그 유도체들을 유기전계 발광물질로 사용할 수 있다고 개시하고 있다.

살벡 등(Salbeck, Josef; Kreuder, Willi)의 특허 WO 9818996에서는 대표적인 물질로써 2,2',4,4',7,7'-헥사카스(4-비페닐일)-9,9'-스피로비플루오렌의 제조방법과 이를 광표백제로 사용할 수 있다고 개시하고 있다.

루포 등(Lupo, Donald; Salbeck, Josef)은 유럽 특허 EP 768563에서는 콘쥬게이션계를 갖는 스피로비플루오렌이 비선형 광학물질로 사용될 수 있다고 개시하고 있다.

그 밖에도 우 등(Wu, Ruilian; Schumm, Jeffry S.; Pearson, Darren L.; Tour, James M)의 문헌(Convergent Synthetic Routes to Orthogonally Fused Conjugated Oligomers Directed Toward Molecular Scale Electronic Device Applications, J. Org. Chem. (1996), 61(20), 6906-6921)과 토어 등(Tour, James M.; Wu, Ruilian; Schumm, Jeffry S)의 문헌(Synthesis of orthogonally fused conducting oligomers for molecular electronic devices, Polym. Prepr. 1992, 33(1), 1092-3)에서는 폴리싸이오펜을 갖는 스피로비플루오렌이 분자 크기를 갖는 전자재료 및 소자에 응용될 수 있다고 개시하고 있다.

이와 같이 스피로비플루오렌 화합물은 2,2',7,7'- 위치에 4개 또는 2,2',4,4',7,7'- 위치에 6개의 브롬원소가 치환된 자체의 단량체나 또는 그의 유도체들을 제조하여 유기염료 레이저물질, 청색 유기전계발광소자물질, 비선형 광학물질, 그리고 분자크기를 갖는 전자재료 물질 등에 이용하여 왔다.

그러나 상기 언급한 스피로비플루오렌 화합물들은 4개 또는 6개의 치환기 위치가 모두 동일한 정도의 활성이 있어서 선택적으로 원하는 위치에 서로 다른 기능성을 갖는 유도체를 만드는 데에 한계가 있었다. 특히, 4개 또는 6개 위치 모두 활성이 있기 때문에 상기 단량체를 이용하여 2차원 구조를 갖는 고분자를 만드는 것이 불가능하였다.

또한, 2,7-나 2,2'- 위치에 2개의 동일한 브롬기가 치환된 2,7-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌과 2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌이 알려져 있어, 이를 단량체로부터의 고분자 합성이 시도된 바 있으나, 일반적인 용매에 거의 용해성이 없어 실제로 사용하는 데에 한계가 있었으며, 이러한 문제를 해결할 수 있는 신규화합물의 개발이 요청되어 왔다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 효과

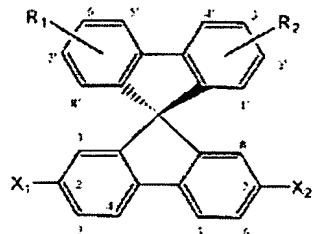
상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 두 개의 플루오レン고리에 각각 서로 다른 치환기를 포함하는 스피로비플루오レン 화합물을 제공하고자 하는 데에 그 목적이 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명자들은 연구를 거듭한 결과, 스피로비플루오렌 화합물의 두 개의 플루오렌고리 중 한 쪽 플루오렌고리에는 용매에의 용해성을 증가시킬 수 있도록 알킬기를 치환하고, 다른 쪽에는 기능기 도입을 위하여 2개의 할로겐기가 도입된 화합물의 제조에 성공하여 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 스피로비플루오렌 화합물을 제공한다.

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다른 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 선형 또는 가지형 알킬기 또는 알록시기 또는 티오알킬기이며, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 같거나 다른 수소 또는 할로겐 원소 또는 하이드록시기 또는 브산 또는 보릭에스터이고, 단, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>가 동시에 수소를 나타내지는 않는다.)

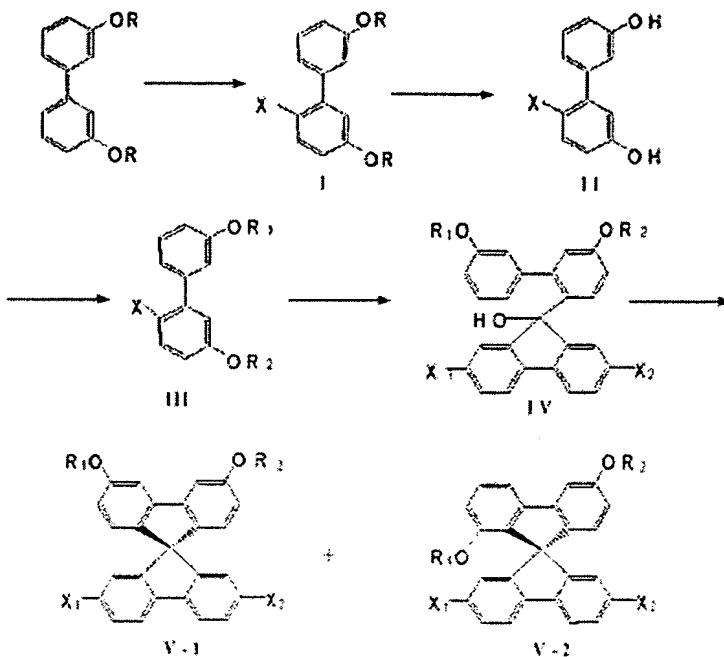
상기 화학식 1의 구조를 갖는 스피로비플루오렌 화합물의 치환기 중 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 양쪽 고리에 서로 대칭적으로 위치하거나, 8'와 2', 8'와 3', 8'와 4', 7'와 1', 7'와 3', 7'와 4', 6'와 1', 6'와 2', 6'와 4', 5'와 1', 5'와 2' 또는 5'와 3'의 단소에 위치하는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 비페닐계 화합물에 알킬기 또는 알록시기 또는 티오알킬기를 치환시켜 디알킬(또는 디알록시, 또는 디티오알킬)비페닐계 화합물을 제조하는 단계와, 상기 디알킬(또는 디알록시, 또는 디티오알킬)비페닐계 화합물을 할로겐화플루오렌온과 반응시키는 단계를 포함하여 이루어진 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기전계 발광소자를 제공하며, 상기 유기전계 발광소자는 한 쌍의 전극사이에 적어도 하나의 발광층을 포함하는 유기기능층을 가지며, 상기 유기기능층이 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명 중 알록시기가 치환된 스피로비플루오렌을 합성하기 위한 합성경로의 개략도를 하기 반응식 1에 나타내었다.

## 화학식 1



상기 반응식에서 R은 알킬기, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 같거나 다른 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>의 선형 또는 가지형 알킬기이고, X, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 할로겐 원소이다.

상기 반응식은 스파로비플루오렌 화합물의 3',6'-과 1',6'-위치 중 선택적으로 원하는 위치에 알킬 그룹을 도입하고 4, 6 개 위치가 아니라 2개 위치에만 활성을 갖는 단위체를 합성하기 위한 경로를 나타내는 반응식이다.

먼저 스파로화합물을 만들기 위해서는 비페닐의 2-위치에 할로겐 원소가 고정되어야 한다. 1개 또는 2개의 알록시 치환기가 치환된 여러 다른 종류의 2-브로모비페닐 유도체들이 스파머링 (Sparling, J.; Fung, D.; Safe, S) 등의 참고문헌 (Biomed. Mass Spectrom. (1980), 7(1), 13-19)에 개시되어 있다.

상기 반응식에서는 본 발명에 따른 화합물 V-1과 미와 기하미성질체의 관계에 있는 V-2를 합성하기 위하여 2-할로겐화디알록시비페닐을 출발물질로 하고 있다. 먼저 화합물 I은 디알록시비페닐을 모노-할로겐화하여 제조할 수 있으며, 그 제조방법은 잔드르 등 (Jandru, Charles E.; Kampe, Marcis M.; Simon, Myron S.; Waller, David P.; Whritenour, David C)의 특허 WO 9304403 와 가이거 등 (Geiger, Suzanne; Joannic, Michel; Pesson, Marcel; Techer, Henri; Legrange, E.; Rousseau, Michel)의 참고 문헌 (Chim. Ther. (1966), (7), 425-37)에 개시되어 있다.

이후 알킬 체인 길이를 늘릴 수 있도록 조절하기 위해 두개의 알록시그룹을 두개의 하이드록시기 그룹으로 치환시킨 화합물 II를 얻는다. 미와 유사한 반응은 맥오미 등 (J. F. W. McOmie; M. L. Watts; D. E. West)의 참고 문헌 (Tetrahedron, 1968, 24, 2289)에 개시되어 있다. 이후 두개의 하이드록시기를 갖는 화합물을 II와 체인 길이가 다른 알킬할로겐을 반응시켜 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, 그리고 C<sub>5</sub>의 화합물 III를 얻는다.

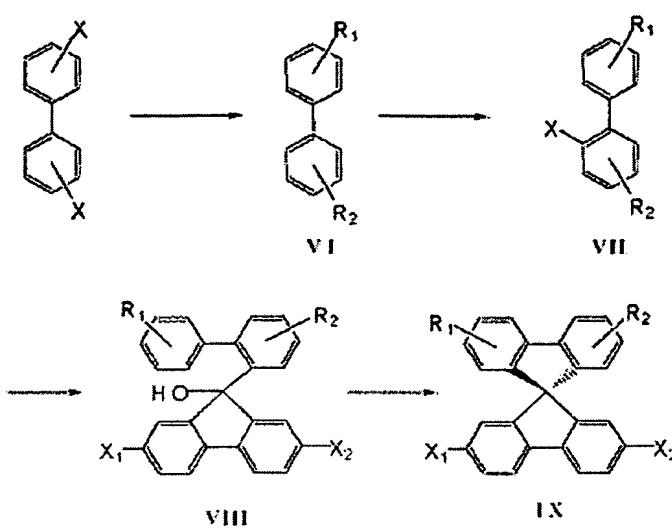
얼어진 상기 화합물 III에 2,7-디할로겐화플루오렌-9-온을 첨가하여 화합물 IV를 얻는다. 이 때, 금속-리간드 치환반응을 이용할 수 있으며, 본 발명자들은 영하 78°C 정도의 온도에서 리튬금속과 화합물 III의 할로겐 리간드와 금속-리간드 치환 반응을 시킨 후, 2,7-디할로겐화플루오렌-9-온을 첨가하는 방법을 사용하여 화합물 IV를 준비하였으며, 이 때 2,7-디브로모플루오렌온의 할로겐 리간드와 금속과의 교환 반응 방지를 위하여 약간 과량의 2,7-디할로겐화플루오렌온을 첨가하는 것이 바람직하다.

이후, 상기 화합물 IV의 고리화반응에 의하여 기하미성질체의 관계에 있는 화합물 V-1 및 V-2를 얻는다. 마지막 단계로 고리화 반응에서는 약 50-60°C의 온도에서 폴리인산과 교반하는 방법을 사용할 수 있으며, 이 같은 고리화 반응은 알록시 그룹의 2,4-위치에서 쉽게 전자를 줄 수 있기 때문에 일어난 현상임을 알 수 있다. 특히 2-위치 보다 상대적으로 좀 더 쉽게 전자를 줄 수 있는 4-위치에서 생성되는 V-1은 반응 온도를 낮출 때 더 높은 수율로 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 화합물 중 알킬 또는 타오 알킬기가 치환된 스파로비플루오렌을 합성하는 개략적인 경로

를 하기 반응식 2에 나타내었다.

반응식 2



상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 같거나 혹은 다른 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 선형 또는 가지형 알킬기 또는 티오알킬기이며, X, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 할로겐 원소이다.

알킬 또는 티오 알킬 그룹이 치환된 스피로비플루오렌을 합성하기 위하여 우선 3,3'-디할로겐화비페닐을 일킬티올과 반응시켜 화합물 VI를 얻은 후, 단일 할로겐화 반응을 통하여 화합물 VII를 얻고, 이후 상기 반응식 1에서와 동일한 방법에 의하여 화합물 IX를 얻을 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 상세히 살펴보기로 한다.

(실시예)

(1) 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐(화합물 I)의 제조

우선 3,3'-디메톡시비페닐(5.0 g, 23.34 mmol)을 52mL의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후 0°C까지 냉각 시켰다. N-브로모모숙신이미드(4.15 g, 23.34 mmol)를 63mL의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후 그 용액을 3,3'-디메톡시비페닐 용액에 매우 천천히 약 1.5시간 동안 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 상온에서 약 12시간 동안 교반하고, 증류수를 첨가한 후 약 10분 정도 교반하고 헥산으로 세 번 추출한 다음 그 추출 용액을 증류수로 세 번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 감압하에서 헥산을 제거하여 생성물(6.70 g)을 얻었다. 수율은 98%이었다. 핵자기공명(NMR)스펙트럼에 의하여 생성물이 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐(화합물 I)과 일치하는 구조를 가짐을 알 수 있었다.

(2) 6-브로모-비페닐-3,3'-디올(화합물 II)의 제조

삼브롬화보론(1M 농도, 디클로로메탄에 녹아있는 137 mL, 137.12 mmol)용액을 0°C 온도로 유지하면서 (1)에서 얻은 상기 화합물 I(6.70 g, 22.85 mmol)를 천천히 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 교반된 용액을 상온으로 흘려 다음 약 12시간 동안 계속 교반하였다. 소량의 얼음물을 반응 혼합용액에 천천히 첨가한 후 디클로로메탄으로 세 번 추출한 다음 그 추출 용액을 증류수로 세 번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄 용매를 감압하에서 제거하여 잔류물을 얻었다. 디클로로메탄에 4% 에틸아세테이트계를 이용한 실리카 젤에서 크로마토그래피 정제를 통하여 6-브로모-비페닐-3,3'-디올(5.92 g, 화합물 II)을 98%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 II와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

(3) 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐(화합물 III)의 제조

상기 (2)에서 얻은 6-브로모-비페닐-3,3'-디올(5.92 g, 22.43 mmol), 1-브롬화옥탄, 탄산칼륨(18.60 g, 134.56 mmol), 및 요오드화칼륨(3.72 g, 22.43 mmol)을 디메틸포름아미드(60 mL)에 녹인 후, 약 150°C의 온도를 유지하면서 24시간 동안 가열하였다. 상온으로 냉각시킨 후 증류수를 첨가하고 10분 정도 교반한 후 헥산으로 세 번 추출한 다음, 그 추출 용액을 증류수로 세 번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 헥산을 감압하에서 농축시켰다. 헥산에 4% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 젤에서 크로마토그래피 정제로 2-

브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐(6.36 g, 화합률 111)을 58.1%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소분석 자료로부터 생성물이 화합률 111과 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

(4) 9-(5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올(화합률 IV)의 제조

상기 (3)에서 얻은 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐 (0.598g, 1.225 mmol)을 건조된 테트라하이드로프랑(30 mL)에 녹인 다음, -78°C로 냉각시킨 후 3차부틸리튬(1.7M, 1.44mL, 2.45mmol)을 매우 천천히加하였다. 얼어진 결과물을 -78°C의 온도를 계속 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 후, 건조된 테트라하이드로프랑(20mL)에 녹은 2,7-디브로모플루오렌-9-온(0.497g, 1.47 mmol)을 매우 천천히加하였고, 1시간 동안 교반한 후 상온으로 온도를 올리면서 상온에서 반시간 동안 점 더 교반하였다. 소량의 중류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 포화된 소금물을 가하고 에테르로 두 번 유기층을 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 에테르를 감압 하에서 농축하였다. 헥산의 30-40% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 젤에서 크로마토그래피 정제로 9-(5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올(0.62 g, 화합률 IV)을 68%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소분석 결과로부터 생성물이 화합률 IV의 구조를 가짐을 확인하였다.

(5) 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비플루오렌(화합률 V-1) 및 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비플루오렌(화합률 V-2)의 제조

화합률 IV(0.5g, 0.668mmol)에 폴리인산(6mL)을 혼합한 후 60°C를 유지하면서 24시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각 후, 소량의 중류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후 디클로로메탄으로 유기층을 두 번 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다. 헥산에 4%디클로로메탄 계를 이용한 실리카 젤에서 크로마토그래피 정제로 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비플루오렌(0.24 g, 화합률 V-1)을 49%의 수율로, 또한 그의 기하 이성질체인 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비플루오렌(0.24g, 화합률 V-2)을 49%의 수율로 각각 얻었다.

V-2가 우선적으로 용리되었으며, 상대적인 V-1의 양은 반응 온도가 60-100 °C인 조건에서 보다 40°C 조건에서 약 70% 까지 증가하였다.

핵자기공명 스펙트럼으로부터 각각의 생성물이 화합률 V-1 및 V-2와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다. 첨부한 도 1 및 도 2는 각각 화합률 V-1의 양성자 핵자기공명 스펙트럼 및 탄소 핵자기공명 스펙트럼을 나타내고, 첨부한 도 3 및 도 4는 각각 화합률 V-2의 양성자 핵자기공명 스펙트럼 및 탄소 핵자기공명 스펙트럼을 보여준다.

본 발명에 따른 수많은 화합률의 제조방법을 모두 나열할 수는 없는 바, 미하 알록시가 치환된 상기 반응식 1과 같은 반응 경로를 통한 실시예만을 기재하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 미로부터 다양한 변형이 가능하다는 것은 자명한 사실이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

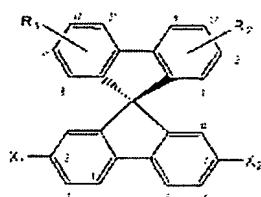
**발명의 요지**

상기한 바와 같이 본 발명에 따라 선택적으로 원하는 위치에 원하는 치환기를 도입한 다양한 스피로비플루오렌 화합률을 제조할 수 있으며, 따라서 서로 다른 기능성을 갖는 유도체를 제조하는 것이 가능해질 뿐만 아니라 용해성이 우수하여 이를 이용한 고분자의 합성에도 유용하게 사용될 수 있고, 유기 염료 레이저 물질, 형색 유기전계 발광소자물질, 비선형 광학물질 및 분자크기를 갖는 전자재료 물질로 이용될 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1. 하기 화학식 1의 구조를 갖는 스피로비플루오렌(spirobitifluorene) 화합률.

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다른 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 선형 또는 가지형 알킬기 또는 알록시기 또는 티오알킬기이며, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 서로 같거나 다른 수소 또는 할로겐 원소 또는 하이드록시기 또는 룽산 또는

보릭에스터이고, 단, X, X'가 동시에 수소를 나타내지는 않는다.)

**청구항 2.** 제 1 항에 있어서,

상기  $R_1$ ,  $R_2$  는 양쪽 고리에서 서로 대칭적으로 위치하거나, 8'와 2', 8'와 3', 8'와 4', 7'와 1', 7'와 3', 7'와 4', 6'와 1', 6'와 2', 6'와 4', 5'와 1', 5'와 2' 또는 5'와 3'의 탄소에 위치하는 스피로비를 루오렌 화합물.

**청구항 3.** 비페닐계 화합물에 알킬기, 알록시기, 티오알킬기 중 선택된 어느하나의 치환기를 치환시켜 디일킬(또는 디알록시 또는 디티오알킬)비페닐계 화합물을 제조하는 단계와,

상기 디일킬(또는 디알록시 또는 디티오알킬)비페닐계 화합물을 할로겐화플루오렌온과 반응시키는 단계를 포함하여 이루어진 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 제조하는 방법.

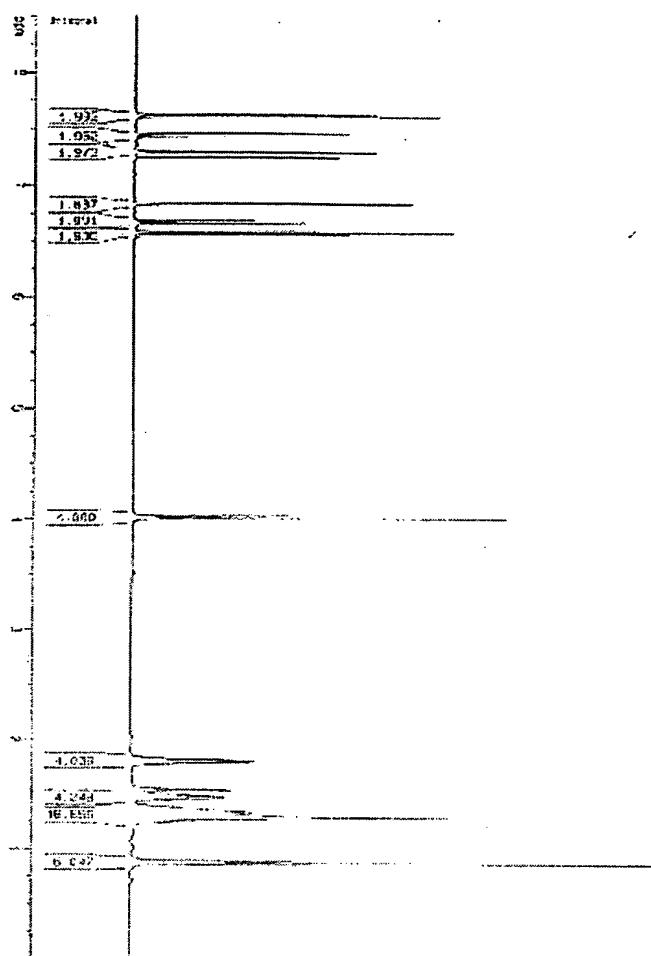
**청구항 4.** 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기전계 발광소자.

**청구항 5.** 제 4 항에 있어서,

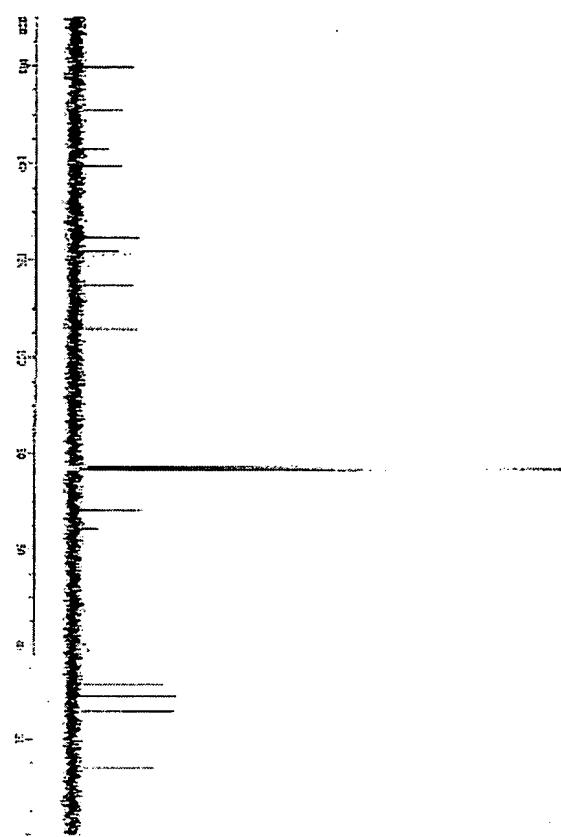
상기 유기전계 발광소자는 한 쌍의 전극사이에 적어도 하나의 발광층을 포함하는 유기기능층을 가지며, 상기 유기기능층이 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하여 이루어진 유기전계 발광소자.

도면

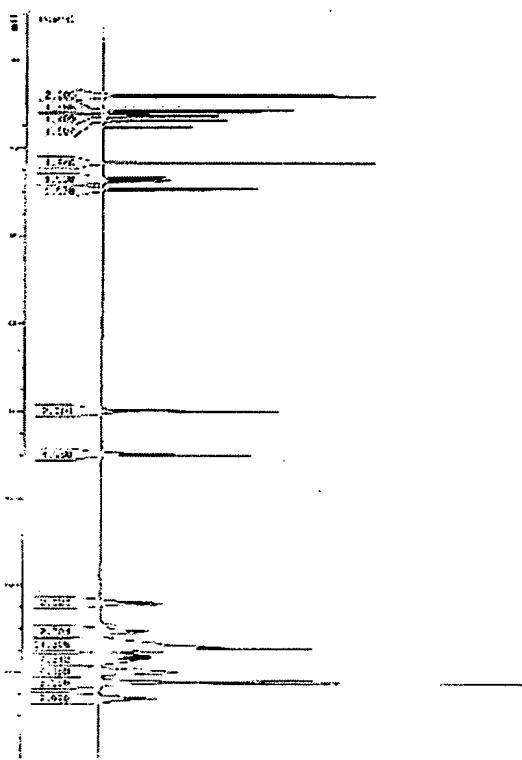
581



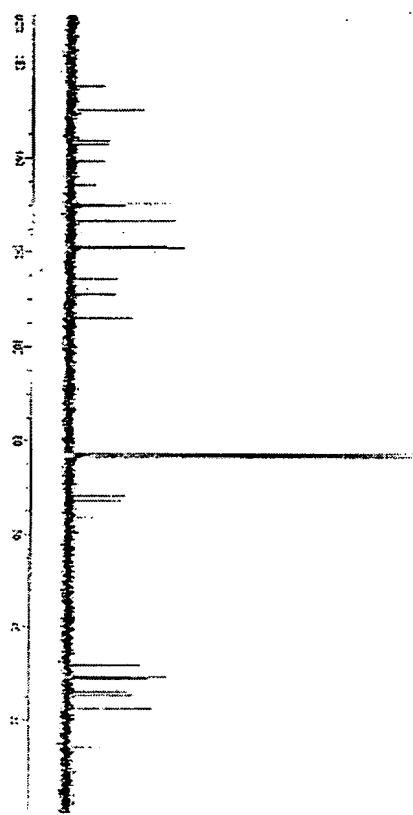
582



583



五五



11-11



## NOTICE TO SUBMIT RESPONSE

### Patent Applicant

Name: Electronics and Telecommunications Research Institute et al., (Applicant  
Code: 319980077638)  
Address: 161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

### Attorney

Name: Young-pil Lee et al.  
Address: 2F Cheonghwa Bldg., 1571-18 Seocho-(3)dong, Seocho-ku, Seoul,  
Korea

Application No.: 10-2001-0044057

Title of the Invention: Spirobifluorene compounds, electroluminescence polymer, and  
electroluminescence element having the same

According to Article 63 of the Korean Patent Law, the applicant is notified that the present application has been rejected for the reasons given below. Any Argument or Amendment which the applicant may wish to submit, must be submitted by March 30, 2004. An indefinite number of one-month extensions in the period for submitting a response may be obtained upon request, however no official confirmation of the acceptance of a request for an extension will be issued.

### Reasons

1. The claims are deficient as indicated hereinafter, and thus, this application cannot be patented as it does not satisfy the requirements of Korean Patent Law Article 42(3) and 42(4)(i).

According to the description indicated at page 8 of Korean specification, R1 and R2 of a spirobifluorene compound defined by the formula are independently a straight or branched alkyl group of C1-C22 or an aryl group substituted by C1-C22 alkyl, and at least one of R1 and R2 contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge, and X is halogen, boric acid, or boric ester. Examples of the detailed description disclose only a spirobifluorene compound in which each of R1 and R2 is an alkoxy (octyloxy) group and X is chlorine. However, it is considered that compounds in which each of R1 and R2 is an aryl group substituted by C1-C22 alkyl that contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge or an alkyl group of C1-C22 that contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge, and X is boric acid or boric ester, are not disclosed to the extent that one skilled in the pertinent art could readily carry out the invention. Also, it is considered that substituents of the compounds claimed in

claims 1 through 3 are not supported by the detailed description (Examples) of the invention.

According to the description indicated at page 9 of Korean specification, R1 and R2 of an electroluminescence polymer comprising repeating units of the formula are independently a straight or branched alkyl group of C1-C22 or an aryl group substituted by C1-C22 alkyl, and at least one of R1 and R2 contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge. Examples of the detailed description disclose only a spirobifluorene compound in which each of R1 and R2 is an alkoxy (octyloxy) group. However, it is considered that compounds in which each of R1 and R2 is an aryl group substituted by C1-C22 alkyl that contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge or an alkyl group of C1-C22 that contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge are not disclosed to the extent that one skilled in the pertinent art could readily carry out the invention. Also, it is considered that substituents of the compounds claimed in claims 4 through 6 and claim 9 are not supported by the detailed description (Examples) of the invention.

According to the descriptions indicated at pages 8 and 9 of Korean specification, R1 and R2 of the spirobifluorene compound and the electroluminescence polymer comprising its repeating units may be at carbon positions 1' through 8'. However, according to the preparation method indicated at page 10 of Korean specification, since methoxy groups at positions 3 and 3' based on a starting material are electron donors, substitution by NBS occurs only at an ortho- or para-position. Therefore, bromine is incorporated at the para-position based on the methoxy groups (little or no substitution occurs at the ortho position due to steric hindrance) to produce a bromine-containing compound (position 2 based on Formula 1). Methoxy groups at positions 2 and 2' (bromination at position 3 based on Formula I) or at positions 4 and 4' (no bromination occurs) cannot provide a desired spirobifluorene compound. Therefore, it is considered that compounds in which R1 and R2 are at positions except positions 1' and 6' and positions 3' and 6' are not described to an extent that one skilled in the pertinent art could readily carry out the invention. Also, it is considered that substituents of the compounds claimed in claims 1 through 6 are not supported by the detailed description (Examples) of the invention.

2. The claims are deficient as indicated hereinafter, and thus, this application cannot be patented as it does not satisfy the requirements of Korean Patent Law Article 42(4)(ii).

In the definition of R1 and R2 of claim 1, the expression, "at least one of R1 and R2 contains one or more atoms selected from the group consisting of O, N, S, Si, and Ge" makes the construction of the invention unclear because whether hydrogen of the alkyl group can be substituted by the atoms or the atoms can be incorporated between carbon-carbon of the alkyl group is not clear.

Which group is "a polar group containing an ether bond" of claim 2 is unclear, which makes the construction of the present invention unclear.

3. The invention as recited in claim 1 relates to a spirobifluorene compound with substituents, R1, R2, and X, which are considered to be the same as the compound and substituents, R1,

R2 (alkoxy group and thioalkyl group), and X (halogen or boric acid (ester)) disclosed in Korean Patent Laid-Open Publication No. 2002-0068737 that was filed (on February 22, 2001, publication date: August 28, 2002, referred to as "cited reference", hereinafter) prior to the filing date (July 21, 2001) of the invention and published after the filing date of the invention. Therefore, the invention is unpatentable under Article 36(1) of the Korean Patent Law.

Enclosure: Korean Patent Laid-Open Publication No. 2002-0068737 (filing date: February 22, 2001, cited reference)

30 January 2004

Yong Kim/Examiner  
Jang-kang Kim/Examiner  
Organic Chemistry Part  
Examination Division 3  
Korean Industrial Property Office

출력 일자: 2004/1/31

발송번호 : 9-5-2004-003338502  
발송일자 : 2004.01.30  
제출기일 : 2004.03.30

수신 : 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2  
층(리&목특허법률사무소)  
이영필 귀하

137-874

## 특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 한국전자통신연구원 (출원인코드: 319980077638)  
주소 대전 유성구 가정동 161번지  
대리인 성명 이영필 외 1명  
주소 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2층(리&목특허법률사무소)  
출원번호 10-2001-0044057  
발명의 명칭 스피로비플루오렌 화합물 및 전기발광 고분자와 이를포함하는 전기발광 소자

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

### [이유]

1. 본원발명 특허청구범위의 기재가 아래 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제3항 및 제42조제4항제1호의 규정에 의한 요건을 충족치 못한 것으로 특허를 받을 수 없습니다.

- 본원발명의 상세한 설명 제8쪽에는 화학식으로 표시되는 스피로비플루오렌 화합물의 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 를 각각 선형 또는 분기형의 알킬기( $C_1-C_{22}$ ) 또는 알킬기( $C_1-C_{22}$ )로 치환된 아릴기( $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함)로 치환기 X를 할로겐, 봉산 또는 봉산에스테르로 정의하고 있으나, 실시예에는 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 가 알콕시(옥틸옥시), X가 염소인 화합물에 대해서만 실시 기재되어 있고, 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 의 경우 알콕시(옥틸옥시) 기와는 전자적 입체적 환경이 상이한 알킬기( $C_1-C_{22}$ )로 치환된 아릴기(O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함) 및 N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함하는 알킬기( $C_1-C_{22}$ ). X의 경우 할로겐과는 반응성에서 차이가 나는 봉산 또는 봉산에스테르로 치환된 화합물에 대해서는 당해기술분야의 통상의 지식을 가진자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 기재되어 있지 않다고 인정되고, 또한 청구항 제1항 내지 제3항은 청구하고 있는 화합물의 치환기의 범위가 발명의 상세한 설명(실시예)에서 발명한 범주 이상의 범위까지를 포함하여 청구하고 있어 발명의 상세한 설명에 의해 뒷받침되지 못하는 내용을 청구한 것으로 인정됩니다.

- 본원발명의 상세한 설명 제9쪽에는 화학식으로 표시되는 반복구조를 포함하는 전기발광 고분자의 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 를 선형 또는 분기형의 알킬기( $C_1-C_{22}$ ) 또는 알킬기( $C_1-C_{22}$ )로 치환된 아릴기( $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함)로 정의하고 있으나, 실시예에는 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 가 알콕시(옥틸옥시)기인 화합물에 대해서만 실시 기재되어 있고, 알콕시(옥틸옥시)기와는 전자적 입체적 환경이 상이한 알킬기( $C_1-C_{22}$ )로 치환된 아릴기(O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함) 및 N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함하는 알킬기( $C_1-C_{22}$ )로 치환된 화합물에 대해서는 당해기술분야의 통상의 지식을 가진자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 기재되어 있지 않다고 인정되고, 또한 청구항 제4항 내지 제6항 및 제9항은 청구하고 있는 화합물의 치환기의 범위가 발명의 상세한 설명(실시예)에서 발명한 범주 이상의 범위까지를 포함하여 청구하고 있어 발명의 상세한 설명에 의해 뒷받침되지 못하는 내용을 청구한 것으로 인정됩니다.

0V16771

- 본원발명의 상세한 설명 제8쪽 및 제9쪽에는 스피로비플루오렌 화합물 및 이의 반복구조를 포함하는 전기발광 고분자의 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 의 가 스피로비플루오렌 구조상의 1'내지 8'탄소 어느 위치에도 치환될 수 있다고 기재되어 있으나, 발명의 상세한 설명 제10쪽의 합성방법을 살펴보면, 출발물질을 기준으로 3 및 3'에 치환된 메톡시기는 전자 공여체 임으로 NBS에 의한 치환반응은 오르토 또는 파라배향으로만 일어나므로 브롬은 메톡시기를 기준으로 파라위치(오르토 위치는 공간적 장애로 인해 치환반응이 일어나지 거의 일어나지 않음)로만 브롬이 치환된 화합물(화학식 1)을 기준으로 2번 위치(만이 생성되나, 메톡시기가 2 및 2'에 치환되었을 경우(화학식 1을 기준으로 3번 위치에만 브롬이 치환)나 또는 4 및 4'에 치환될 경우(이때 브롬화 반응은 거의 일어나지 않음)에는 결과적으로 목적하는 스피로비플루오렌이 생성될 수 없으므로,  $R_1$  및  $R_2$ 가 1' 및 6' 또는 3' 및 6' 위치 이외에 치환된 화합물에 대해서는 당해기술분야의 통상의 지식을 가진자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 기재되어 있지 않다고 인정되고, 또한 청구항 제1항 내지 제6항은 청구하고 있는 화합물의 치환기의 위치의 범위가 발명의 상세한 설명(실시예)에서 발명한 범주 이상의 범위까지를 포함하여 청구하고 있어 발명의 상세한 설명에 의해 뒷받침되지 못하는 내용을 청구한 것으로 인정됩니다.

2. 본원발명 특허청구범위의 기재가 아래 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조 제4항 제2호의 규정에 의한 요건을 충족치 못한 것으로 특허를 받을 수 없습니다.

- 청구항 제1항의 치환기  $R_1$  및  $R_2$ 의 정의에서 " $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 적어도 하나의 원자를 포함한다"라는 표현은 '알킬기의 수소 대신에 상기 원자들이 치환될 수 있는 것인지, 알킬기의 탄소와 탄소사이에 상기 원자들이 삽입될 수 있다는 것인지 알 수 없어 발명의 구성이 불명확 합니다.

- 청구항 제2항의 "에테르 결합을 포함하는 극성기"는 구체적으로 어떠한 기를 의미하는지 알 수 없어 발명의 구성이 불명확 합니다.

3. 본원발명 특허청구범위 제1항은 치환기  $R_1$ ,  $R_2$  및 X를 가진 스피로비플루오렌 화합물을 청구하고 있으나, 본원 출원일(2001.7.21) 이전에 출원되고 본원 출원일 이후에 공개된 대한민국 특허공개 공보 제2002-0068737호(출원 2001.2.22, 공개 2002.8.28.; 이하 "인용발명"이라함)에 게재된 화합물과 모핵 및 모든 치환기  $R_1$ ,  $R_2$ (알콕시기 및 티오알킬기) 및 X(할로겐 또는 봉산(에스테르))에 있어서 동일하므로 특허법 제36조 제1항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[첨 부]

첨부1 대한민국 특허공개공보 제2002-0068737호(2001.2.22.; 인용발명)

2004.01.30

특허청

심사3국

유기화학심사담당관실

심사관 김용



심사관 김장강



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-8148 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지([www.kipo.go.kr](http://www.kipo.go.kr))내 부조리신고센터

## Detail 2(1- 2)



Publication No. : 1020020068737 (20020828)

Application No. : 1020010008989 (20010222)

Title of Invention : SPIROBIFLUORENE COMPOUND WITH ALKYL SUBSTITUENTS AND PREPARATION METHOD THEREOF

Document Code : A

IPC : C07F 5/02

Priority :

Applicant : ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE

Inventor : CHOO, HYE YONG , DO, I MI , JUNG, TAE HYEONG , KIM, SEONG HYEON , LEE, HYO YEONG , LEE, JEONG IK

*Abstract :*

PURPOSE: Provided are various spirobifluorene compounds with alkyl substituents at desired positions and their preparation method, thereby preparing derivatives each having different functions and excellent solubility to be used for polymer synthesis and as electronic materials.

CONSTITUTION: Spirobifluorene compound is represented by the formula(1), wherein R1 and R2 are the same or different each other, and represent a C1-C20 linear or branched alkyl group or alkoxy group, or a thioalkyl group; and X1 and X2 are the same or different each other and represent hydrogen or halogen, or a hydroxyl group, or bone or boric ester, provided that X1 and X2 dont represent hydrogen simultaneously.

© KIPO 2003

*Legal Status :*

1. Application for a patent (20010222)